

ISSN 1561-8331(print.)

УДК 541.183

Поступила в редакцию 20.02.2017

Receiver 20.02.2017

О. А. Самойленко, В. С. Солдатов, П. В. Нестеронко*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь***ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ**

Аннотация: Исследованы кислотнo-основные свойства цеолитсoдержажущих туфов Чебоксарского, Холинского и Тедзамского месторождений методом потенциометрического титрования их декатионированных форм раствором HCl при концентрациях фонового электролита 1 М и 0,1 М KCl. Параметры кислотности отдельных видов ионообменных центров клиноптилолитов были найдены обработкой данных потенциометрического титрования методом компьютерного моделирования кривых титрования. В ходе исследования данных высококремнистых цеолитов определялись их полные обменные емкости по K^+ -иону с использованием двух методов: статического и динамического. Потенциометрическое титрование осуществляли методом одной навески. Оказалось, что в клиноптилолитах идентифицируются три вида ионообменных центров, различающихся кислотной силой, выражаемой параметром pK и ее зависимости от степени нейтрализации ΔpK . Количество сильнокислотных групп ($pK_1 = 0,2$) составляет 0,13–0,26 м-экв/г. Количество слабокислотных групп в различных клиноптилолитах разное ($pK_2 > 3$ и $pK_3 > 7$).

Ключевые слова: клиноптилолит, потенциометрическое титрование, кривые потенциометрического титрования, кислотная сила, обменная емкость

Для цитирования: Самойленко, О. А. Потенциометрическое титрование природных клиноптилолитов / О. А. Самойленко, В. С. Солдатов, П. В. Нестеронко // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 17–21.

O. A. Samoilenko, V. S. Soldatov, P. V. Nesteronok*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***POTENTIOMETRIC TITRATION OF NATURAL CLINOPTILOLITES**

Abstract: Acid-base properties of zeolite tuffs of Cheboksary, Holin and Tedzamy deposits were studied by potentiometric titration of their decationized forms with HCl solution at concentration of background electrolyte 1 M and 0.1 M KCl. The acidity parameters of individual types of the clinoptilolite ion-exchange centers of have been calculated from the titration curves of the zeolites using the method of computer modelling of potentiometric titration data suggested earlier. The full exchange capacities were determined by K^+ ion using static and dynamic methods. Potentiometric titration was carried out by the titration of the zeolites using one sample method. The clinoptilolites contain at least three types of the sorption centers. They differ in the acid strength expressed by the pK parameter and its dependence of the degree of neutralization ΔpK . The amount of strong acidic groups ($pK_1 = 0.2$) is 0.13–0.26 m-eq/g. The number of weak acid groups in the samples of clinoptilolites is different ($pK_2 > 3$ and $pK_3 > 7$).

Keywords: clinoptilolite, potentiometric titration, potentiometric titration curve, acid strength, exchange capacity

For citation: Samoilenko O. A., Soldatov V. S., Nesteronok P. V. Potentiometric titration of natural clinoptilolites. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 17–21 (In Russian).

Введение. Цеолиты – гидратированные алюмосиликаты щелочных элементов, обладающие открытой каркасно-полостной структурой типа $[(Si, Al)O_4]$, имеющей отрицательный заряд. Последний компенсируется нейтрализующими, положительно заряженными катионами (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ca), содержащимися в цеолите. Эти материалы отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды [1].

Клиноптилолит (КП) – высококремнистый цеолит с соотношением кремнезема к глинозему от 3,5 до 10,5 и содержит в среднем 60% двуокиси кремния. Идеализированный состав элементарной ячейки $(Kt)_4 Ca Al_6 Si_{30} O_{12} \cdot 24 H_2O$, катионы $Kt = K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$.

Интерес исследователей к изучению природных цеолитов обусловлен их уникальностью, доступностью и экономической целесообразностью использования в разных областях народного хозяйства [2–6]. Цеолиты используются в качестве катализаторов или их составляющих. Кислотность таких катализаторов определялась либо по кривым удерживания аммиака при раз-

личных температурах вакуумирования [7], либо путем изучения адсорбции молекул акридина и антрацена методом люминесцентного молекулярного анализа [8].

В отличие от хорошо изученных органических ионитов, для которых основной характеристикой кислотности являются кривые потенциометрического титрования (КПТ), для цеолитов данные кривые практически отсутствуют. Удалось найти лишь несколько ссылок, в которых представлены следствия из КПТ. В работе [9] рассматривалось ПТ кислых форм клиноптилолитов Сокирницкого, Айдагского и Ноемберянского месторождений в среде 1 М раствора KCl раствором 0,1 н. гидроксида бария. В работе [10] ПТ модифицированного КП проводилось в среде NaCl раствором NaOH. Приведенные в литературе данные свидетельствуют о том, что на цеолитах присутствуют не менее двух функциональных групп кислотного характера, но данные, характеризующие эти группы, отсутствуют.

Цель данной работы – изучение кислотно-основных свойств КП Чебоксарского, Холинского и Тедзамского месторождений методом потенциометрического титрования их декатионированных 2 н. раствором HCl форм при концентрациях фонового электролита 1 и 0,1 М KCl.

Объекты и методы исследования. Для определения полной обменной емкости КП по K^+ -иону использовали два метода определения: статический и динамический. Первый заключается в следующем: точную навеску полученной H^+ -формы цеолита заливали известным количеством раствора щелочи и выдерживали до установления равновесия в закрытой емкости при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоты раствора и оттитровывали раствором 0,1 н. HCl. Обменную емкость рассчитывали по убыли концентрации щелочи. Динамический метод определения обменной емкости заключается в вытеснении K^+ -иона из точно известной навески K^+ -формы данного КП. Вытеснение производилось по 50 мл 0,3 М HCl из 2 г K^+ -формы КП.

Перед тем как подвергнуть КП потенциометрическому титрованию его промывали водой до исчезновения мути и переводили в H^+ -форму многократной декантацией 2 М раствором HCl с выдержкой каждый раз до 2 ч. После чего КП промывали дистиллированной водой до pH 5–6 и высушивали на воздухе. Влажность КП определяли следующим образом: навеску цеолита (2–3 г) помещали в сушильный шкаф при температуре 110 °C на 4 ч, охлаждали и взвешивали.

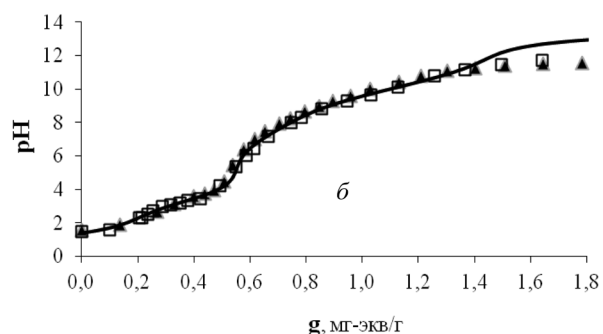
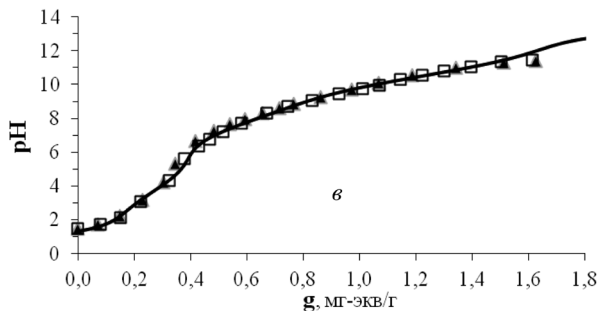
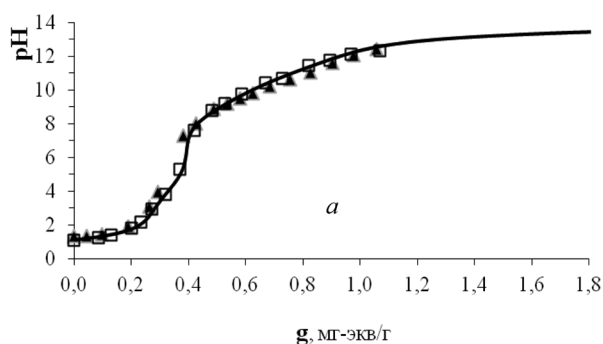
Потенциометрическое титрование осуществляли методом одной навески, т. е. методом титрования, при котором одна и та же навеска КП контактирует с раствором, в который добавляли титрант в соответствии с требованиями, изложенными в работе [11].

Процедура получения КПТ заключалась в следующем: точную навеску отмытого КП ~10 г заливали ~30 мл фонового электролита и оттитровывали 1 М раствором KOH на фоне 1 М KCl. Количество добавленного титранта в каждой порции определяли по массе с точностью 0,0002 г; измерения pH проводили через равные промежутки времени (~20 мин) до достижения значения pH 12. При этом изменения показаний прибора составляли не более 0,01 единицы pH в минуту. Изменение значений pH происходило быстрее вначале и в конце титрования; по результатам ПТ строили кривую зависимости pH от количества введенного титранта в расчете на 1 г цеолита.

Параметры кислотности отдельных видов ионообменных центров КП находили обработкой данных потенциометрического титрования методом компьютерного моделирования кривых титрования при концентрации фонового электролита 1 моль/л [12, 13].

Результаты и их обсуждение. В рамках статического метода полную обменную емкость определяли по количеству KOH, израсходованного на нейтрализацию. Для исследуемых КП она оказалась равна $E_a = 0,6$ м-экв/г для Чебоксарского КП, $E_a = 0,9$ м-экв/г для Холинского КП, $E_a = 1,4$ м-экв/г для Тедзамского КП. Результаты определения обменной емкости динамическим методом (вытеснением K^+ -иона из КП, поглощенного из потока 1 н. раствора) составили: $E_a = 0,4$ м-экв/г, $E_a = 1,1$ м-экв/г, $E_a = 0,8$ м-экв/г соответственно.

На рисунке показаны кривые потенциометрического титрования для Чебоксарского, Холинского и Тедзамского КП (символы – экспериментальные точки; кривые рассчитаны по параметрам кислотности, приведенным в таблице).



Кривые потенциометрического титрования для КП: *a* – Чебоксарского, *б* – Холинского, *в* – Тедзамского месторождений, рассчитанные из параметров кислотности в таблице. Точки – экспериментальные значения при условии титрования 0,1 М раствором фоновго электролита. Условия титрования: масса навески КП – 10 г, концентрация фоновго электролита – 1М (\square) и 0,1М (Δ), объем равновесного раствора – 30 мл

Potentiometric titration curves for clinoptilolites of *a* – Cheboksary, *б* – Holin and *в* – Tedzamy deposits calculated from the acidity parameters in Table. Plotted dots represent experimental values during titration with a 0.1 M background electrolyte. The titration conditions are: clinoptilolite sample mass – 10 g, background electrolyte concentration 1 M (\square) and 0.1 M (Δ), equilibrium solution volume – 30 ml

Параметры кислотности

Acidity parameters

Показатель	Номер группы			
	1	2	3	4
<i>Чебоксарский КП</i>				
<i>E</i>	0,26	0,13	0,25	0,35
<i>pK</i>	0,2	4	9,1	11,36
ΔpK	0,8	1	1	0,8
<i>Холинский КП</i>				
<i>E</i>	0,2	0,35	0,28	0,46
<i>pK</i>	0,2	3,34	7,39	9,89
ΔpK	1	0,1	1	1
<i>Тедзамский КП</i>				
<i>E</i>	0,15	0,24	0,43	0,84
<i>pK</i>	0,2	3,74	7,85	10,57
ΔpK	1	1	1	0,8

Используя теоретическую модель, описанную в работе [12], было установлено, что во всех образцах КП идентифицируются три вида ионообменных центров, различающихся кислотной силой, выражаемой параметром *pK* (отрицательным логарифмом константы ионного обмена $H^+ - K^+$) и ее зависимости от степени обмена ΔpK (изменение коэффициента равновесия ионного обмена при изменении степени замещения в ионите от 0 до 1). В КП присутствуют сильно-кислотные группы с $pK_1 = 0,2$ и два вида слабокислотных групп с $pK_2 > 3$ и $pK > 7$. В щелочной области титрования $pH > 9$ для моделирования КПТ не имеет смысла учитывать группу четвертого типа, так как в данном интервале *pH* щелочь расходуется не на взаимодействие с обменными центрами, а на гидролитическое разрушение матрицы с образованием силикатов и алюминатов.

Заключение. Было установлено, что при изменении концентрации фоновго электролита на один порядок (1 и 0,1 М KCl) форма и положение КПТ существенно не изменялись, что резко

отличает КП от органических катионитов, для которых уменьшение концентрации поддерживающего электролита сдвигает КРТ в сторону больших значений pH почти на порядок.

Из таблицы видно, что все исследуемые КП характеризуются обменными местами с примерно одинаковым pK , что означает, что их обменные центры одинаковы. Они различаются содержанием слабокислотных групп. В настоящее время не ясно, чем вызвано это различие. Оно может быть связано не только с термодинамическими свойствами группы, но и кинетическими затруднениями обмена на труднодоступных обменных местах.

Благодарности. Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на конференции «Молодежь в науке – 2016», 22-25 ноября 2016 г.

Acknowledgements. This article is based on the materials presented at the conference «Youth in science – 2016», November 22–25th, 2016.

Список использованных источников

1. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Недра, 1983. – 647 с.
2. Цицишвили, Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Г. Т. Андроникошвили, Т. Н. Кторов. – М.: Химия, 1985. – 233 с.
3. Романов, Г. А. Цеолиты: эффективность и применение в сельском хозяйстве / Г. А. Романов. – М., 2000.
4. Ануров, С. А. Изотермы адсорбции сернистого ангидрида на природном цеолите / С. А. Ануров, Н. В. Кельцев, Н. С. Торочешников // Труды МХТИ им. Д. М. Менделеева. – 1974. – № 79. – С. 3–4.
5. Ануров, С. А. Динамика адсорбции сернистого ангидрида природным цеолитом / С. А. Ануров, И. А. Белицкий, И. Д. Кравцова // Труды МХТИ им. Д. М. Менделеева. – 1974. – № 79. – С. 5–7.
6. Челищев, Н. Ф. Клиноптилолит / Н. Ф. Челищев, В. Г. Беренштейн. – М.: ВИЭМС, 1974. – 40 с.
7. Кочкин, Ю. Н. Влияние спектра кислотности цеолитов различного структурного типа на их каталитические характеристики в реакции синтеза этил-трет-бутилового эфира / Ю. Н. Конкин, Н. В. Власенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 120–124.
8. Исследование кислотности цеолитсодержащих катализаторов методом люминисцентной спектроскопии / А. М. Еременко [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 1977. – Т. 13, № 4. – С. 549–553.
9. Сайт агрохимии [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://agrohimija.ru/ceolity/2411-harakteristika-sorbcionnoy-sposobnosti-prirodnih-ceolitov.html>. – Дата доступа: 07.10.2016.
10. Эффективность использования природных минералов при локализации последствий радиоактивных загрязнений в ходе возникающих техногенных катастроф / А. С. Панасюгин [и др.] // Сб. тез. докл. III Междунар. науч.-практ. конф. «Экология и защита окружающей среды», 19 мая 2016. – М., 2016. – С. 228–230.
11. Солдатов, В. С. Быстрое потенциометрическое титрование ионитов / В. С. Солдатов, З. И. Сосинович, Т. А. Коршунова // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2001. – Т. 45, № 2. – С. 71–74.
12. Нестерёнок, П. В. Протолитические свойства аминокислотных полиамфолитов на основе модакриловой полимерной матрицы / П. В. Нестерёнок, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 72–79.
13. Сайт Nester [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://copoka.by/nester/> – Дата доступа: 10.10.2016.

References

1. Brek D., *Tseolitovye molekuliarnye sita* [Zeolite molecular sieves], Nedra, Moscow, RU, 1983.
2. Tsitsishvili G. V., Andronikoshvili G. T., Ktorov T. N., *Prirodnye tseolity* [Natural zeolites], Khimiia, Moscow, RU, 1985.
3. Romanov G. A., *Tseolity: effektivnost' i primenenie v sel'skom khoziaistve* [Zeolites: efficiency and application in agriculture], Moscow, RU, 2000.
4. Anurov S. A., Kel'tsev A. V., Torocheshnikov N. S., "Adsorption isotherms of sulfurous anhydride on natural zeolite", *Trudy Instituta / Ministerstvo vysshego i srednego spetsial'nogo obrazovaniia SSSR, Moskovskii khimiko-tekhnologicheskii institut imeni D. I. Mendeleeva* [Proceedings of the Institute / Ministry of Higher and Secondary Special Education of the USSR, Moscow Chemical Technology Institute named after D. I. Mendeleev], 1974, vol. 79, pp. 3–4.
5. Anurov S. A., Belitskii I. A., Kravtsova I. D., Kel'tsev A. V., "Dynamics of sulfur dioxide adsorption by natural zeolite", *Trudy Instituta / Ministerstvo vysshego i srednego spetsial'nogo obrazovaniia SSSR, Moskovskii khimiko-tekhnologicheskii institut imeni D. I. Mendeleeva* [Proceedings of the Institute / Ministry of Higher and Secondary Special Education of the USSR, Moscow Chemical Technology Institute named after D. I. Mendeleev], 1974, vol. 79, pp. 5–7.
6. Chelishchev N. F., Berenshtein V. G., *Klinoptilolit* [Clinoptilolite], VIEMS, Moscow, RU, 1974.
7. Kochkin Iu. N., Vlasenko N. V., "Effect of the acidity spectrum of zeolites of different structural type on their catalytic characteristics in the synthesis reaction of ETBE", *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiia* [Theoretical and experimental chemistry], 2002, vol. 38, no. 2, pp. 120–124.
8. Eremenko A. M., Sardarly A. M., Neimark I. E., Tel'biz G. M., Galich P. M., "Investigation of the acidity of zeolite-containing catalysts by the method of luminescence spectroscopy", *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiia* [Theoretical and experimental chemistry], 1977, vol. 13, no. 4, pp. 549–553.

9. “Agrochemistry”, Available at: <http://agrohimija.ru/ceolity/2411-harakteristika-sorbcionnoy-sposobnosti-prirodnih-ceolitov.html>, (accessed 07.10.2016).
10. Panasiugin A. S., Tsyganov A. R., Lomonosov V. A., Masherova N. P., “Efficiency of the use of natural minerals in the localization of the effects of radioactive contamination in the course of emerging technogenic catastrophes”, in Chazov O. V., Novikov I. A. (ed.), *Ekologiya i zashchita okruzhaiushchei sredy : sbornik tezisov dokladov III Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Minsk, 19 maia 2016 g.* [Ecology and environmental protection: a collection of abstracts of the III International Scientific and Practical Conference, Minsk, May 19, 2016], Minsk, BY, 2016, pp. 228–230.
11. Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., “Rapid potentiometric titration of ion exchangers”, *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2001, vol. 45, no. 2, pp. 71–74.
12. Nesterenok P. V., Soldatov V. S., “Protolytic properties of aminocarboxyl polyampholites based on the modacrylic polymer matrix”, *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi: Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 2014, no. 4, pp. 72–79.
13. “Nester”, Available at: <http://copoka.by/nester/>, (accessed 10.10.2016).

Информация об авторах

Самойленко Оксана Александровна – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: oksana-230881@tut.by.

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Нестеренок Петр Викторович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: petr.nester@gmail.com.

Information about the authors

Oksana A. Samoilenko – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: oksana-230881@tut.by.

Vladimir S. Soldatov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by.

Petr V. Nesteronok – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petr.nester@gmail.com.